WO 2004/015408 PCT/EP2003/006715

#### VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PH-SONDEN

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer pH-Sonde.

Derartige Sonden können beispielsweise pH-Messsonden zur Messung des pH-Wertes einer Flüssigkeit oder von Lebensmitteln, wie z.B. Fleisch, sein und beispielsweise in tragbaren Messgeräten eingebaut sein. In der einfachsten Ausgestaltung weisen solche Messsonden zwei in einem Gehäuse angeordnete Elektroden auf. Üblicherweise ist zwischen der ersten Elektrode und dem Gehäuse eine Kammer gebildet, in der eine, beispielsweise aus einem Polymerprotolytgel ausgebildete, zweite Elektrode untergebracht ist.

Bei der Herstellung solcher Messsonden kommt es darauf an, dass die innere Elektrode hochohmig gegenüber der äußeren

20 Elektrode ist und dass möglichst kein Flüssigkeitsaustausch der Messflüssigkeit der ersten Elektrode gegenüber der Messflüssigkeit der zweiten Elektrode stattfinden kann. Für solche Polymerelektrolyt-Messsonden sind im wesentlichen zwei unterschiedliche Konstruktionen bekannt: Einerseits gibt es

25 Messsonden, die vollständig aus Glas sind, andererseits existieren auch Messsonden aus Kunststoff, bei der aber die innere Elektrode in einem Glasröhrchen angeordnet ist. Der Aufbau und die Funktionsweise dieser wird nachfolgend kurz erläutert.

30

35

10

15

Bei der Herstellung von Glaselektroden werden zunächst zwei Elektrodenkammern durch Glasbläserei hergestellt, wobei die innere Elektrode durch eine pH-Glasmembran verschlossen ist und die äußere Elektrode in einer Elektrodenkammer angeordnet ist, die auf das verschlossene Ende der inneren Elektrode aufgeschmolzen wird. Dadurch entsteht gewissermaßen ein doppelwandig ausgebildeter Glasbecher.

In die Kammer der inneren Elektrode wird flüssiges Elektrolyt eingegossen. Die innere Kammer wird mit einem Schaumstoffzylinder verschlossen und durch den Schaumstoffzylinder, der als Pfropfen die innere Kammer verschließt, wird ein Silberdraht gestochen und bis zum Elektrodenboden geschoben. Zur weiteren Abdichtung der inneren Kammer wird Silikon in den hinteren Bereich des Glasröhrchens eingespritzt. Die so vormontierten Messsonden müssen anschließend ein paar Stunden aushärten, um den Silberdraht in der inneren Kammer zu fixieren.

Der Silberdraht der inneren Elektrode wird nun mit einer Koaxialleitung verbunden, wobei aus Schirmungsgründen darauf
geachtet werden muss, dass das verlötete Ende des Silberdrahtes zusammen mit der inneren Isolierung der Koaxialleitung in
das Glasröhrchen der inneren Elektrode eintaucht. Da aufgrund
des geringen Durchmessers des Glasröhrchens in seinem Innenraum nicht gelötet werden kann, muss typischerweise in das
aus dem Glasröhrchen herausragende Ende des Silberdrahtes eine Wendel in Form einer mechanischen Feder oder Spirale gewickelt werden. Nach dem Löten wird dieses, das Ende des Silberdrahtes bildende Wendel beim Einschieben einer Isolation
durch die Isolation zusammengedrückt.

25

20

10

Die Kammer der äußeren Elektrode wird in gleicher Weise mit einem Schaumstoff verschlossen und über ein Silikonmaterial abgedichtet. Für die Zugentlastung des Elektrodenstiftes wird eine Kunststoffkappe auf das Ende der Sonde geschoben und mit einem Kleber, typischerweise einem 2-Komponenten Epoxydharz, vergossen. Unter Vakuum wird in die äußere Kammer der Messsonde ein Polymerelektrolyt gefüllt.

Die Fertigung solcher Glaselektroden ist aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Herstellungsschritte außerordentlich aufwendig. Erschwerend kommt hinzu, dass aufgrund des Materials der Glaselektrode sowie des geringen zur Verfügung ste-

henden Raumes während der Montage der Glaselektroden sehr viele komplizierte Fertigungsschritte erforderlich sind, die eine automatisierte Fertigung mit einer zufrieden stellenden Ausbeute kaum zulassen. Problematisch ist hier insbesondere die Verwendung der Glasröhrchen, da die Montage der unterschiedlichen Komponenten häufig innerhalb der bruchempfindlichen Glaselektroden oder zumindest in deren unmittelbarer Nähe stattfindet. Dies verhindert in den häufigsten Fällen den Einsatz von Fertigungsmaschinen zur Automatisierung des Herstellungsprozesses. Das bedeutet jedoch gleichermaßen, dass aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Fertigungsprozesse und der Notwendigkeit, diese weitestgehend manuell vorzunehmen, die entsprechenden Glasmesssonden sehr teuer in der Herstellung sind.

15

10

Mithin besteht somit der Bedarf, Messsonden für Messgeräte bereitzustellen, die ohne Einschränkung ihrer Funktionalität konstruktiv einfacher und damit kostengünstiger in der Herstellung sind.

20

Sehr viel einfacher als die eben beschriebenen Messsonden aus Glas lassen sich Kunststoffmesssonden herstellen. Der Aufbau einer solchen Kunststoffmesssonde ist beispielsweise in dem deutschen Patent DE 100 04 583 C2 beschrieben.

. 25

Grundsätzlich sind für die Herstellung solcher Kunststoffsonden im wesentlichen die gleichen Herstellungsschritte wie zur Herstellung einer Messsonde aus Glas erforderlich. Da hier einerseits die teure Glasbläserei zur Herstellung der Glasummantelung der Elektrode entfallen kann, können einige Herstellungsschritte durch Automation vereinfacht werden. Nichts desto Trotz ist es auch hier erforderlich, eine Vielzahl von Herstellungsschritten manuell vorzunehmen, die die Kunststoffmesssonde unerwünschterweise verteuern.

35

Wie bereits in der DE 100 04 583 C2 beschrieben sind Kunststoffsonden gegenüber Glassonden sehr viel robuster, jedoch

WO 2004/015408 PCT/EP2003/006715

sind sie insbesondere in Axialrichtung sehr stoßempfindlich. Darüber hinaus ist es insbesondere für die Wirtschaftlichkeit einer Messsonde erforderlich, dass von Zeit zu Zeit die Elektrolytflüssigkeit im Inneren der Messsonde nachgefüllt wird oder ausgetauscht wird. Dies ist allerdings bei Messsonden aus Kunststoff nicht oder wenig zufriedenstellend möglich. Darüber hinaus zeichnen sich Glasmesssonden gegenüber Kunststoffmesssonden dadurch aus, dass sie auch dann verwendet werden können, wenn hohe hygienische Anforderungen erfüllt werden müssen oder wenn beispielsweise das Messmedium eine sehr hohe Temperatur aufweist. In beiden Fällen eignen sich Glassonden wegen der geringen Ausgasung von Fremdstoffen und wegen der hohen thermischen Stabilität sehr viel besser als Kunststoffmesssonden.

15

20

10

Ausgehend davon liegt der vorliegenden Erfindung daher die Aufgabe zugrunde, hochwertige Messsonden möglichst ohne Verwendung von Klebe- und Vergussvorgänge herzustellen. Eine weitere Aufgabe besteht darin, ein möglichst einfaches, weitestgehend automatisierbares Verfahren zur Herstellung hochwertiger Sonden bereitzustellen. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung einer Messsonde zu schaffen, durch welches es möglich ist, dass die Messsonde nach der Herstellung wieder geöffnet werden kann.

Diese Aufgaben werden erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Herstellung einer Messsonde mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst.

30

25

Demgemäß ist ein Verfahren zur Herstellung einer Messsonde, insbesondere einer pH-Messsonde, bestehend aus einem Gehäuse sowie zwei Elektroden mit den folgenden Verfahrensschritten vorgesehen:

35 (a) zur Bildung einer Aufnahmevorrichtung wird ein Kunststoff umspritzter Elektrodendraht, der beidseitig aus der Aufnahmevorrichtung herausragt, bereitgestellt, der Elektro-

5

10

15

20

dendraht wird mit seinem ersten Ende an der Aufnahmevorrichtung fixiert, zur Bildung der ersten Elektrode wird ein Glasröhrchen über ein zweites Ende des Elektrodendrahtes geschoben, bis das Glasröhrchen in Anlage mit einer Aussparung der Aufnahmevorrichtung gelangt, Glasröhrchen und Aufnahmevorrichtung werden miteinander befestigt;

- (b) zur Bildung einer Bodenplatte, die eine Ausnehmung in Gestalt der Aufnahmevorrichtung aufweist, wird ein weiterer Kunststoff umspritzter Elektrodendraht, der beidseitig aus der Bodenplatte herausragt, bereitgestellt, der weitere Elektrodendraht wird mit seinem aus der Bodenplatte herausragenden Ende an der Bodenplatte fixiert;
- (c) Eine Ummantelung mit einem erster Öffnung in Gestalt der Bodenplatte und einer zweiten Öffnung in Gestalt des Glasröhrchens wird bereitgestellt, zur Bildung des Gehäuses werden Ummantelung und Bodenplatte miteinander verschlossen;
- (d) Das Glasröhrchen wird durch die Ausnehmung in der Bodenplatte geschoben, bis das Glasröhrchen aus einer Öffnung der Ummantelung herausragt und die Aufnahmevorrichtung in Anlage mit der Bodenplatte gelangt.

Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Idee besteht darin, den Silberdraht für die innere Elektrode direkt, d. h. 25 ohne ein zusätzliches Verlöten und ohne Bereitstellung einer zusätzlichen Leitung, direkt vom Inneren des Glasröhrchens nach außen zu führen und dort zu fixieren. Der Silberdraht wird dann so bearbeitet, dass er gleichermaßen den Außenkontakt der Messelektrode bildet. Der besondere Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass ein aufwendiges Verlöten einer von außen zugeführten Leitung und ein Verdrillen des Silberdrahtes nicht mehr erforderlich ist. Jede Kammer für eine Elektrode wird vorteilhafterweise separat hergestellt. Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird ferner ein sehr hochwertiger Kontakt bereitgestellt, für den im Vergleich zu bekannten Herstellungsverfahren deutlich weniger Arbeitsschritte erforderlich sind.

Für eine Endmontage ist es dann nur noch erforderlich, dass die beiden Elektroden ineinander geschoben und durch ein Elektrolyt aufgefüllt werden.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung sind den Unteransprüchen sowie der Beschreibung unter Bezugnahme auf die Zeichnung entnehmbar.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand der in den Figuren der Zeichnung angegebenen Ausführungsbeispiele näher erläutert. Es zeigt dabei:

15

- Figur 1 eine schematische Querschnittsdarstellung eines ersten Messmoduls;
- Figur 2 anhand von Teilbildern (1) (10) ein erstes erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung eines Messmoduls entsprechend Figur 1;
  - Figur 3 eine schematische Querschnittsdarstellung eines zweiten Messmoduls;

25

- Figur 4 anhand von Teilbildern (1) (4) ein zweites erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung eines Messmoduls entsprechend Figur 3.
- In allen Figuren der Zeichnung sind gleiche bzw. funktionsgleiche Elemente - sofern nichts anderes angegeben ist - mit gleichen Bezugszeichen versehen worden.
- Figur 1 zeigt in einer schematischen Querschnittsdarstellung 35 eine mit Bezugszeichen 1 bezeichnete Messvorrichtung. Die Messvorrichtung 1 ist hier als pH-Messmodul zur Messung des pH-Wertes von Flüssigkeiten, Lebensmitteln, Abwässern und

dergleichen ausgebildet. Das Messmodul 1 kann Bestandteil eines in Figur 1 nicht dargestellten Messgerätes sein oder das Messgerät selbst sein. Das Messmodul 1 weist eine langgestreckte erste Elektrode 2 und ein die erste Elektrode 2 wenigstens teilweise umgebendes Gehäuse 3 auf. Eine Messspitze 4 der ersten Elektrode ragt aus einer eigens dafür vorgesehenen Öffnung 5 am oberen Ende 6 des Gehäuses 3 heraus.

Das Gehäuse 3 setzt sich aus einer Ummantelung 11 sowie einer
Bodenplatte (Trägerplatte) 12 zusammen. Ummantelung 11 und
Bodenplatte 12 bestehen vorzugsweise aus einem mehr oder weniger elastischen Kunststoff. Das Gehäuse 3 ist, mit Ausnahme eines nicht dargestellten Einlasses für die Messflüssigkeit und der Öffnung 5, nach außen hin dicht verschlossen. Zusätzlich oder alternativ kann das Gehäuse 3 an seinem oberen Ende 6 eine ebenfalls nicht dargestellte Schutzhülle aufweisen, welche das Messmoduls 1 nach außen hin, beispielsweise gegen mechanische Belastung, Feuchtigkeit oder dergleichen, schützt.

20

30

Die erste Elektrode 2 enthält einen Silberdraht 7, der in einer vorteilhaften Ausgestaltung teilvergoldet ist, sowie eine Ummantelung aus Glas, die zumindest im Bereich der Messspitze 4 ein den Silberdraht 7 umgebendes Glasröhrchen 8 bildet. Das Glasröhrchen 8 enthält eine gängige Elektrolytflüssigkeit und ist nach außen hin abgedichtet. Die erste Elektrode 2 ist an ihrem zur Bodenplatte 12 gerichteten Ende 13 beispielsweise durch Einkleben in die Bodenplatte 12 mit dieser fest verbunden, während ihr anderes Ende im Bereich der Messspitze 4 aus der Ummantelung 11 herausragt.

Die Bereiche zwischen der ersten Elektrode 2 und dem Gehäuse 3 definieren eine Kammer 14. Das Messmodul 1 weist ferner eine zweite, als Silberelektrode ausgebildet Elektrode 15 auf, die mit der Bodenplatte 12 verbunden ist und die in die Kammer 14 hineinragt. Die Kammer 14 ist vorteilhafterweise mit einer Polymerprotolytlösung gefüllt. Die erste Elektrode 2

bildet somit die innere Elektrode und die zweite Elektrode 15 die äußere Elektrode. Der Silberdraht 7 der inneren Elektrode 2 ist somit in einer inneren Kammer 16 und die äußere Elektrode 15 in einer äußeren Kammer 14 angeordnet.

5

Die Bodenplatte 12 weist eine Aussparung 17 auf, die der Aufnahme der ersten Elektrode 2 dient. Dabei ist das Ende 13 der ersten Elektrode 2 mehr oder weniger formschlüssig in diese Aussparung 17 eingefügt und durch geeignete Mittel, beispielsweise Dichtringe, Einrastvorrichtungen, Klebstoffe, etc., fixiert.

Die Bodenplatte 12 weist ferner an ihrer Außenseite elektrische Kontaktflächen 18, 19 auf. Die erste und die zweite Elektrode 2, 15 sind mit diesen Kontakten 18, 19 elektrisch leitend verbunden.

Zusätzlich weist das Gehäuse 3 an seinem oberen Ende 6
Schutzstege 20 zum Schutz der Messspitze 4 auf. Die Messspit20 ze 4 kann aus diesem Grunde abgerundet sein. Das Messmodul 1
ist hier besonders gut für Messungen in Flüssigkeiten geeignet und findet daher vorteilhaft Verwendung in Labormessgeräten.

Zusätzlich ist in Figur 1 ein zur Messspitze 4 hin spitz zulaufendes Röhrchen 50 vorgesehen, welches einerends mit der Bodenplatte 12 fest verbunden ist und welches andererends im Bereich 6 aus dem Gehäuse 3 herausragt. Dieses spitze Röhrchen 50, welches typischerweise aus rostfreien Stahl besteht, enthält einen Temperatursensor und dient der Temperaturbestimmung des Messguts.

Ein Messmodul 1 gemäß Figur 1 funktioniert wie folgt:

Für eine Messung wird die Messsonde 1 in ein nicht dargestelltes Messgut eingebracht. Mittels geeigneter, hier nicht näher dargestellter Maßnahmen, beispielsweise einem Diaphrag-

20

25

30

35

ma im Öffnungsbereich des Messmoduls 1, gelangt Flüssigkeit des Messguts in den Bereich zwischen der ersten und der zweiten Elektrode 2, 15. Je nach pH-Wert des zu messenden Messgutes entsteht ein Potentialgefälle zwischen den beiden Elektroden 2, 15, welches an den Kontakten 18, 19 abgreifbar ist. Die so abgegriffene Spannung ist ein Maß für den pH-Wert.

Nachfolgend wird anhand von Teilbildern (1) - (10) der Figur 2 ein vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung des pH
Messmoduls 1 entsprechend Figur 1 beschrieben. Die nachfolgende Nummerierung entspricht den entsprechenden Teilbildern in Figur 2:

- 1. Ein Silberdraht 7, der in einem hinteren Bereich 7' vergoldet ist, wird bereitgestellt. Der vergoldete Bereich 7' des Silberdrahtes 7 wird abgewinkelt. Der teilvergoldete Silberdraht 7 wird mit der vergoldeten Seite nach außen in ein (nicht dargestelltes) Werkzeug gelegt und mit einem Kunststoffmaterial umspritzt, so dass die Aufnahmevorrichtung 23 gebildet wird.
- 2. Die Aufnahmevorrichtung 23 wird anschließend in ein weiteres Werkzeug zur Erzeugung von Dichtungen 41, 42, 43 eingelegt. Zu diesem Zweck weist die Aufnahmevorrichtung 23 an ihrer Außenfläche Nuten 40 auf. In diese Nuten 40 wird ein Elastomer zur Bildung von Dichtnasen 41 eingespritzt. Die Aufnahmevorrichtung 23 weist ferner eine zentrische Aussparung 26 auf, aus der der Silberdraht 7 herausragt. Im Bereich der Aussparung 26 sowie am oberen Ende der Aussparung 26 wird ebenfalls ein Elastomer zur Bildung eines Gummipuffers 42 sowie einer Innendichtung 43 eingespritzt.
- 3. Die Aufnahmevorrichtung 23 weist ferner an ihrem der Aussparung 26 gegenüberliegenden Ende eine an der Außenfläche der Aufnahmevorrichtung 23 verlaufende Nut 44 auf. In diesem Bereich der Aufnahmevorrichtung 23 ist

10

außerdem eine durchgehende Querbohrung 45 vorgesehen. Zur Fixierung des Silberdrahtes 7 wird dieser mit seinem Bereich 7' durch die Querbohrung 45 geschoben und festgezogen, so dass der Draht 7' fest in der Nut 44 anliegt.

- 4. Ein überstehendes Ende des Silberdrahtes 7', welches aus der Querbohrung 45 herausragt, wird abgeschnitten. Der aus der Aussparung 26 herausragende Bereich 7'' des Silberdrahtes 7 wird vorzugsweise 20 Minuten lang chloriert.
- 5. Ein Glasröhrchen 8 zur Bildung der ersten Elektrode 2
  wird bereitgestellt. In das Glasröhrchen 8 wird zunächst
  eine Elektrolytflüssigkeit gefüllt. Anschließend wird
  das Glasröhrchen 8 mit seinem nach einer Seite offenen
  Ende in die Aussparung 26 der Aufnahmevorrichtung 23 geschoben. Über die Innendichtung 43 sowie den Gummipuffer
  42 werden das Glasröhrchen 8 und die Aufnahmevorrichtung
  23 gegeneinander fixiert und die gesamte Anordnung nach
  außen hin abgedichtet. Der Silberdraht 7 wird dabei in
  die innere Kammer 16 des Glasröhrchens 8 mit der darin
  enthaltenen Elektrolytflüssigkeit geschoben.
- 6. Der Silberdraht 15 der zweiten Elektrode 15 sowie ein Edelstahlrohr 50 für den Temperatursensor werden in ein weiteres Werkzeug eingelegt und mit einem Kunststoff geeignet umspritzt. Dabei wird die Bodenplatte 12 gebildet. Nach dem Umspritzen ragen der Silberstift 15 sowie das Edelstahlrohr 50 aus der Bodenplatte 12 heraus. Anschließend wird der Silberdraht 15 mit seinem aus der Bodenplatte 12 herausragenden Ende 15' chloriert.
- Das Edelrohr 50 ist zusätzlich oder alternativ an seiner Außenfläche mit einem Kunststoff 51 überzogen.

7. Zur Bildung des Temperatursensors wird eine gängige Wärmeleitpaste in eine Spitze des Edelstahlrohres 50 gefüllt. Anschließend wird ein doppeladriger NTC-Draht 52 (negativer Temperaturkoeffizient) in das Innere des Edelstahlröhrchens 50 eingeführt. Die beiden Enden des NTC-Drahtes 52 ragen auf der Seite der Bodenplatte 12 aus dem Röhrchen 50 heraus. Im Bereich der Bodenplatte 12 wird eine Kontaktplatte 53 durch Umspritzen erzeugt. Zu diesem Zweck weist die Bodenplatte 12 vorteilhafterweise eine Ausnehmung 54 auf, in die die Kontaktplatte 53 fest eingesteckt oder eingerastet wird. Die Kontaktplatte 53 weist zwei durch die Kontaktplatte 53 durchgehende Kontaktstifte 55 auf, die in einem dem Edelstahlrohr 50 zugewandten Bereich mit den aus diesem herausragenden NTC-Drahtenden 52 verlötet sind.

Der Silberdraht 15 der zweiten Elektrode 15 wird an seinem aus der Bodenplatte 12 herausragenden Ende in einer eigens in der Bodenplatte 12 vorgesehenen Aufnahmevorrichtung 56, beispielsweise eine Öse, eingefädelt. Der Silberdraht 15 ist dort somit fest fixiert. Außerdem bildet der Silberdraht 15 dort eine Kontaktfläche 19. Das überstehende Ende des Silberdrahtes 15 wird wiederum abgeschnitten.

25

30

35

20

5

10

. 15

8. Die Ummantelung 11 der Messsonde 1 wird in einem geeignet ausgebildeten Werkzeug durch Umspritzen hergestellt.

Anschließend wird die Bodenplatte 12 mit dem Temperatursensor sowie der zweiten Elektrode 15 in das Innere 14 der Ummantelung 11 geschoben. Das nach außen hin offene Ende der Ummantelung 11 wird anschließend mit den entsprechenden Bereichen der Bodenplatte 12, beispielsweise mittels Ultraschall, verschweißt und so verschlossen.

Vorteilhafterweise ist hier eine doppelte Schweißnaht 57, 58 vorgesehen, die ein späteres Herausfließen der Polymerprotolytflüssigkeit verhindern soll. In den vergrößerten Teilansichten (8a) - (8c) ist ein entsprechen-

des Schweißverfahren zur Herstellung der beiden Schweißnähte 57, 58 anhand von drei Schritten verdeutlicht.

Alternativ wären selbstverständlich auch andere Verbindungsmöglichkeit – wie zum eine Einrastverbindung, ein Gewinde oder dergleichen – denkbar, wenngleich das Ultraschallverschweißen gepaart mit einer doppelten Schweißnaht 57, 58 (siehe (8a) -(8c)) ein besonders bevorzugtes Verfahren ist.

10

15

20

25

30

5

- 9. Die Bodenplatte 12 weist eine Öffnung 17 auf, durch die die erste Elektrode 2 durchsteckbar und die Aufnahmevorrichtung 23 formschlüssig einlegbar ist. Die Elektrode 2 samt Aufnahmevorrichtung 23 wird dabei durch diese Öffnung 17 durchgeschoben, bis die erste Elektrode 2 am anderen Ende des Gehäuses 3 aus der Öffnung 5 der Ummantelung 11 herausragt. Die in den Außennuten 40 der Aufnahmevorrichtung 23 angeordneten Gumminasen 41 gewährleisten ein Abdichten und Fixieren der ersten Elektrode 2 bzw. der Aufnahmevorrichtung 23 in der dafür vorgesehenen Ausnehmung 17 der Bodenplatte 12.
- 10. Nach dem Einschieben der ersten Elektrode 2 samt Bodenplatte 12 ergibt sich in einem äußeren Bereich der Ausnehmung 17 eine zwischen der Aufnahmevorrichtung 23 und der Bodenplatte 12 gebildete Nut 60. In diese Nut 60 wird zunächst ein O-Ring 61 zur Abdichtung eingelegt. Anschließend wird eine Fixierschraube 62 in ein eigens in der Bodenplatte 12 oder der Aufnahmevorrichtung 23 vorgesehenes Gewinde eingedreht. Alternativ wäre es auch denkbar, statt einer Stellschraube 62 ein anderes Verschlussmittel, beispielsweise ein Einrastmittel, vorzusehen.
- 35 11. Abschließend wird durch eine eigens zu diesem Zweck im Gehäuse 3 des Messmoduls 1 vorgesehene Öffnung (in Figur

2 nicht dargestellt) die Polymerprotolytlösung in die äußere Kammer 14 eingefüllt.

Figur 3 zeigt ein zweites Beispiel eines erfindungsgemäß hergestellten Messmoduls 1. Im Unterschied zum Ausführungsbeispiel in Figur 1 zeichnet sich das Messmodul 1 in Figur 3 durch einen einfacheren, konstruktiv kompakteren Aufbau aus. Im Bereich der Bodenplatte 12 ist die Dichtvorrichtung weniger aufwendig ausgestaltet. Hier ist lediglich eine Einrastvorrichtung vorgesehen.

Ferner wurde auf einen Temperatursensor 50 verzichtet.

Darüber hinaus weist das Gehäuse 3 auch keine Schutzstege 20
zum Schutz der Messspitze 4 auf. Die Messspitze 4 ist hier
zum vorderen Ende 6 hin spitz zulaufend ausgebildet und ist
damit geeignet zum Einstechen in ein festes Messgut, zum Beispiel Fleisch.

20 Vorteilhafterweise ist das Messmodul 1 aus Stabilitäts-, Dichte- und Hygienegründen mit einer nicht dargestellten elastischen Schutzhülle ausgestattet.

Figur 4 zeigt anhand von Teilbildern (1) - (4) ein zweites erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung eines Messmoduls 1 entsprechend Figur 3. Das Verfahren zur Herstellung des Messmoduls 1 entspricht hier im wesentlichen dem anhand von Figur 2 beschriebenen Verfahren. Daher wurden in Figur 4 lediglich einige Prozessschritte exemplarisch herausgegriffen:

Die Verfahrensschritte (1) - (4) unterscheiden sich von den Schritten (1) - (5) im wesentlichen dadurch, dass die Aufnahmevorrichtung 23 in Figur 4 sehr viel einfacher ausgebildet ist. Insbesondere fehlen hier die Dichtnasen 41, der Gummipuffer 42 sowie die Innendichtung 43. In die Nut 40 ist hier lediglich ein einfacher O-Ring 46 vorgesehen. Dafür ist die Aufnahmevorrichtung 23 elastisch ausgebildet. Beim Einschie-

ben des Glasröhrchen 8 in die Ausnehmung 26 kommt es somit zu Reibungskräfte, über die das Glasröhrchen 8 und die Ausnehmung 26 gegeneinander fixiert werden.

5 Im Unterschied zu Figur 2 wird hier auf die Herstellung des Temperatursensors 50 (Schritte (6) und (7)) verzichtet.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass durch das neue Verfahren auf sehr viel einfachere Weise ein Messmodul 1 herstellbar ist, bei dem trotz weitergehender Automatisierung des Herstellungsprozesses die bisherige Problematik der Bruchgefahr des Glasröhrchens 50 während der Herstellung minimiert werden konnte.

Die vorliegende Erfindung wurde anhand der vorstehenden Ausführungsbeispiele so dargestellt, um das Prinzip der Erfindung und dessen praktische Anwendung bestmöglichst darzulegen, jedoch lässt sich das erfindungsgemäße Verfahren selbstverständlich geeignet abwandeln.

## Bezugszeichenliste

5	1	Messvorrichtung, Messmodul, Messgerät, pH-Messsonde
3	2	messsonde erste Elektrode
	3	Gehäuse
	4	Messspitze
	5	Öffnung
10	6	oberes Ende des Gehäuses
	7,7',7''	Silberdraht
	8	Glasröhrchen
	O	Grasionichen
	11	Ummantelung
15	12	Bodenplatte, Trägerplatte
	13	Ende der ersten Elektrode
	14	(äußere) Kammer
	15,15'	zweite Elektrode, Silberelektrode
	16	(innere) Kammer
20	17	Öffnung, Aussparung
	18, 19	Kontaktflächen
	20	Schutzstege
	23	Aufnahmevorrichtung
	26	Aussparung
25		
	40	Nut
	41	Dichtnase
	42	Gummipuffer
	43	Innendichtung
30	44	Nut
	45	Querbohrung
	46	O-Ring
	50	Röhrchen für den Temperatursensor
35	51	Kunststoff
	52	NTC-Draht
	53	Kontaktplatte

		16
	54	Ausnehmung
	55	Kontaktstifte
	56	Aufnahmevorrichtung
	57, 58	Schweißnähte
5	59	Einrastvorrichtung
	60	Nut
	61	O-Ring

Fixierschraube, Stellschraube

PCT/EP2003/006715

WO 2004/015408

62 10 .

15

20

25

30

#### Patentansprüche:

- 1. Verfahren zur Herstellung einer Messsonde (1), insbesondere einer pH-Messsonde, bestehend aus einem Gehäuse (3) sowie zwei Elektroden (2, 15) mit den Verfahrensschritten:
  - (a) zur Bildung einer Aufnahmevorrichtung (23) wird ein Kunststoff umspritzter Elektrodendraht (7), der beidseitig aus der Aufnahmevorrichtung (23) herausragt, bereitgestellt,
    - der Elektrodendraht (7) wird mit seinem ersten Ende
       (7') an der Aufnahmevorrichtung (23) fixiert,
    - zur Bildung der ersten Elektrode (2) wird ein Glasröhrchen (8) über ein zweites Ende (7'') des Elektrodendrahtes (7) geschoben, bis das Glasröhrchen (8) in Anlage mit einer Aussparung (26) der Aufnahmevorrichtung (23) gelangt,
      - Glasröhrchen (8) und Aufnahmevorrichtung (23) werden miteinander befestigt;
  - (b) zur Bildung einer Bodenplatte (12), die eine Ausnehmung (17) in Gestalt der Aufnahmevorrichtung (23) aufweist, wird ein weiterer Kunststoff umspritzter Elektrodendraht (15), der beidseitig aus der Bodenplatte (12) herausragt, bereitgestellt,
    - der weitere Elektrodendraht (15) wird mit seinem aus der Bodenplatte (12) herausragenden Ende (15') an der Bodenplatte (12) fixiert;
  - (c) Eine Ummantelung (11) mit einem erster Öffnung in Gestalt der Bodenplatte (12) und einer zweiten Öffnung (5) in Gestalt des Glasröhrchens (8) wird bereitgestellt,
- zur Bildung des Gehäuses (3) werden Ummantelung (11)
   und Bodenplatte (12) miteinander verschlossen;

- (d) Das Glasröhrchen (8) wird durch die Ausnehmung (17) in der Bodenplatte (12) geschoben, bis das Glasröhrchen (8) aus einer Öffnung (5) der Ummantelung (11) herausragt und die Aufnahmevorrichtung (23) in Anlage mit der Bodenplatte (12) gelangt.
- Verfahren nach Anspruch,
   dadurch gekennzeichnet,
   dass zur Fixierung des Elektrodendrahtes (7) dieser mit seinem ersten Ende (7') durch eine in der Aufnahmevorrichtung (23) vorgesehenen Querbohrung (45) geschoben, festgezogen und ein aus der Querbohrung (45) herausragendes Ende (7') abgeschnitten wird.
- 3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zur Fixierung des Elektrodendrahtes (7, 15) dieser mit seinem ersten Ende (7', 15') in einer eigens in der Bodenplatte (12) und/oder in der Aufnahmevorrichtung (23) vorgesehenen Aufnahmemitteln (56), beispielsweise einer Öse (56), eingefädelt und festgezogen und ein überstehendes Ende abgeschnitten wird.
- Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche,
   dadurch gekennzeichnet,
   dass das Verschließen von Ummantelung (11) und Bodenplatte (12) mittels Ultraschall-Schweißen erfolgt.
  - 5. Verfahren nach Anspruch 4,0 dadurch gekennzeichnet,dass eine doppelte Schweißnaht (57, 58) hergestellt wird.
    - 6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
- dass nach dem Verschließen von Bodenplatte (12) und Ummantelung (11) eine Elektrolyt-Flüssigkeit, insbesondere eine Polymerprotolytlösung, in das Gehäuse (3) gefüllt wird.

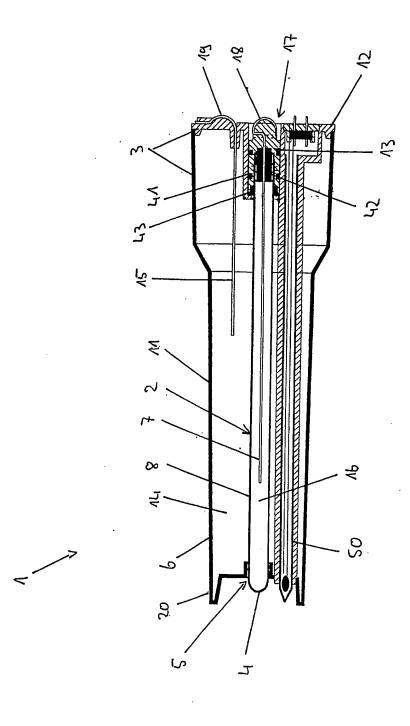
- Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche,
  dadurch gekennzeichnet,
  dass zur Bildung der ersten Elektrode (2, 47) eine Elektrolyt-Flüssigkeit, insbesondere eine Polymerprotolytlösung, in
  das Glasröhrchen (32) gefüllt wird.
  - 8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
- dass die Aufnahmevorrichtung (23) an ihrem der Aussparung (26) gegenüberliegenden Ende eine an seiner Außenfläche verlaufende Nut (44) aufweist, in die der Elektrodendraht (7) eingelegt wird.
- 9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
   dass die Aufnahmevorrichtung (23) Außennuten (40) und/oder Innennuten aufweist, in die ein Elastomer zur Erzeugung von Gumminasen (41, 43) zum Abdichten und Fixieren der ersten
   20 Elektrode (2) eingespritzt wird.
- 10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufnahmevorrichtung (23) eine zentrische Ausnehmung
  (26) aufweist, in die ein Elastomer zur Erzeugung eines Gummipuffers (42) zum Abpuffern und Abdichten der ersten Elektrode (2) eingespritzt wird.
- 11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche,
  30 dadurch gekennzeichnet,
  dass eine zwischen Aufnahmevorrichtung (23) und Bodenplatte
  (12) gebildete Nut (60) durch einen O-Ring (61) abgedichtet
  wird und durch eine Fixierschraube (62) oder ein Einrastmittel verschlossen wird.
  - 12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

dass zur Fixierung der ersten Elektrode (2) und/oder der zweiten Elektrode (15) diese am Gehäuse (3) angeklebt, angeschweißt oder mit dem Gehäuse (3) umspritzt werden.

- 13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zur Bildung eines Temperatursensors in der Bodenplatte (12) ein Röhrchen (50) mit Kunststoff (51) überzogen wird, eine Wärmeleitpaste in eine Spitze des Röhrchen (50) gefüllt wird und anschließend ein doppeladriger Draht (52), vorzugsweise ein NTC-Draht (52), in das Innere des Röhrchen (50) eingeführt wird, wobei die beiden aus dem Röhrchen (50) herausragenden Enden des Drahtes (52) mit Kontaktstiften (55) verlötet werden.
- 14. Verfahren nach Anspruch 13,
  d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
  dass im Bereich der Bodenplatte (12) eine Ausnehmung (54) zur
  Aufnahme einer Kontaktplatte (53) vorgesehen ist und die Kontaktstifte (55) in die in der Ausnehmung (54) angeordneten
  Kontaktplatte (53) gesteckt werden.
  - 15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
- 25 dass die innerhalb des Gehäuses (3) angeordneten Teile (7'') des Elektrodendrahtes (7, 15) zumindest teilweise chloriert werden.
- 16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche,
  dadurch gekennzeichnet,
  dass die von außerhalb des Gehäuses (3) zugänglichen Teile
  (7', 15') des Elektrodendrahtes (7, 15) zumindest teilweise
  vergoldet werden.
- 35 17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

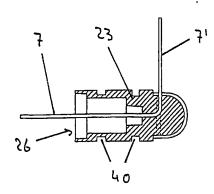
dass die Bodenplatte (12) und/oder die Ummantelung (11) und/oder die Aufnahmevorrichtung (23) durch Einlegen in ein Werkzeug und durch Umspritzen mit Kunststoff hergestellt werden.

5

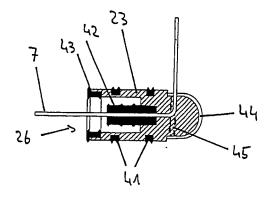


tighr /

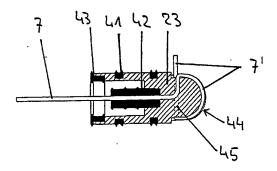




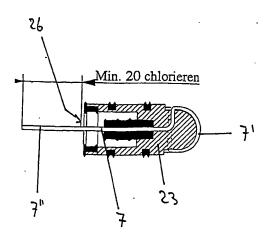
(5)



(3)



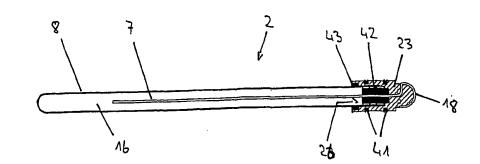
(4)

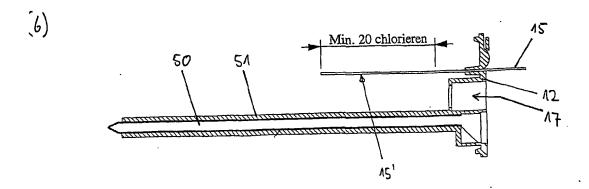


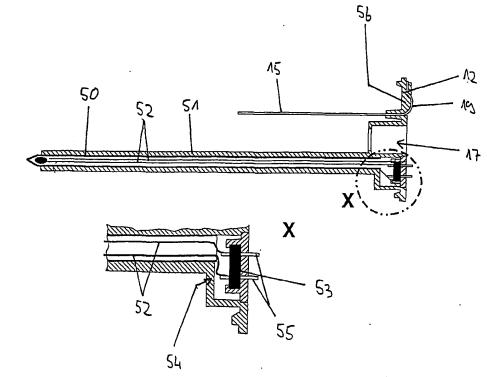
Figur 2

(5)

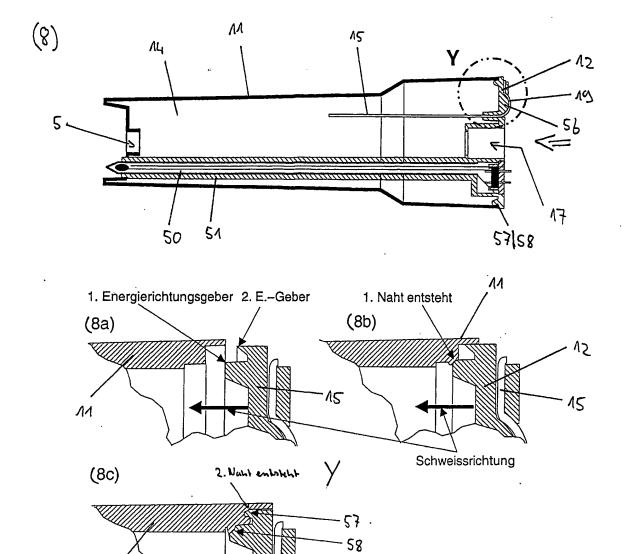
(F)







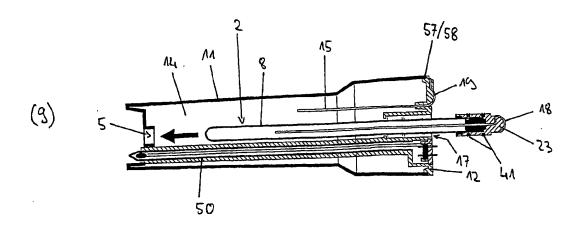
Figur 2

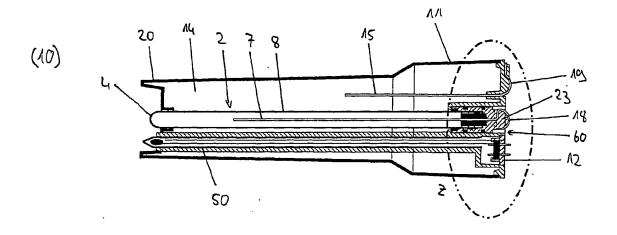


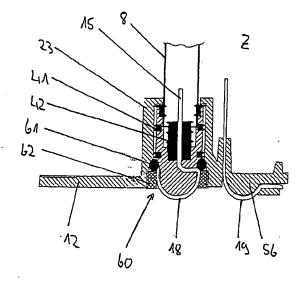
15

15

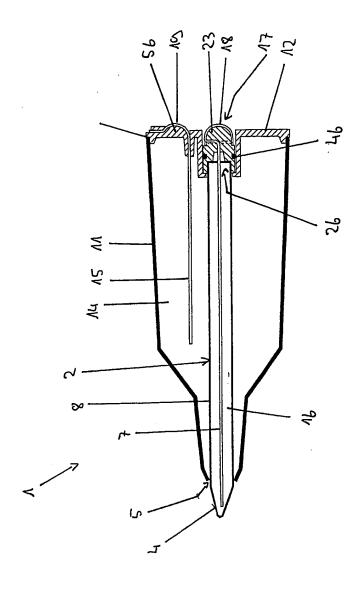
Figur 2





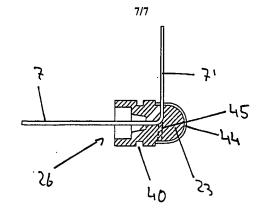


Figur 2

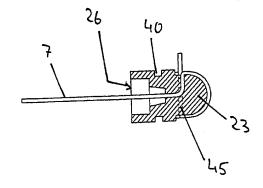


tigue 2

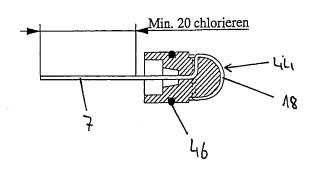
(v)



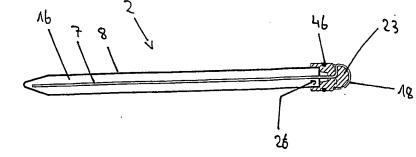
(5)



(3)



(4)



Figur 4

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internation Application No PCT/FP 03/06715

			PC1/EP 03/00/15						
A. CLASSII IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER G01N27/30								
According to International Palent Classification (IPC) or to both national classification and IPC									
	SEARCHED								
Minimum do IPC 7	cumentation searched (classification system followed by classification ${\sf G01N}$	on symbols)							
Documentat	ion searched other than minimum documentation to the extent that s	uch documents are Inclu	ided in the fields searched						
Electronic d	ata base consuited during the international search (name of data bas	se and, where practical,	search terms used)						
EPO-In	ternal, WPI Data, PAJ								
	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT								
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	evant passages	Relevant to claim No.						
A	DE 100 04 583 A (TESTO GMBH & CO 16 August 2001 (2001-08-16) cited in the application	1-17							
!	abstract column 3, line 29 -column 4, line 62; figure 1								
А	EP 0 247 535 A (HAAF DIETER ;RUSS THIMOTY H (DE)) 2 December 1987 (1987-12-02)	1-17							
	abstract page 5, line 17 - line 35; figure 1								
Α	US 4 783 250 A (PONS B STANLEY E 8 November 1988 (1988-11-08) abstract	1–17							
<u> </u>	column 7, line 47 -column 8, line figure 1	18;							
1		,							
ļ	-	·/							
X Furth	ner documents are listed in the continuation of box C.	χ Patent family r	members are listed in annex.						
Special car	tegories of cited documents :	"T" later document publ	lished after the International filing date						
"A" docume consid	d not in conflict with the application but d the principle or theory underlying the								
filing d	ara	ular relevance; the claimed invention ared novel or cannot be considered to							
"t." document which may throw doubts on priority datam(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) invention and the considered to hydrogen invention to the considered to hydrogen invention and the considered to hydrogen invention staken at the comment of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to hydrogen inventive step when the document is taken at the considered to hydrogen inventive step when the document is taken at the considered to hydrogen inventive step when the document is taken at the considered to hydrogen inventive step when the document is taken at the considered to hydrogen inventive step when the document is taken at the considered to hydrogen inventive step when the document is taken at the considered to hydrogen invention and hydrogen invention and hydrogen invention and hydrogen invention and hydrogen invention an									
O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or document is combined with one or more other such document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled									
	ent published prior to the international filing date but an the priority date ctaimed	in the art. & document member of the same patent family							
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of t	the International search report						
7	November 2003	13/11/20	003						
Name and n	naling address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2	Authorized officer							
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Kempf,	G						
i	Fax: (+31-70) 340-3018	Kempi,	u						

Internation pplication No PCT/EP 03/06715

C.(Continua	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	FC1/EP 03/00/15
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	US 4 252 124 A (MAURER HEINRICH ET AL) 24 February 1981 (1981-02-24) abstract; figure 1	1-17
		KERNETH PRINCES AND

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internation Application No PCT/EP 03/06715

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 10004583	A	16-08-2001	DE BR WO EP JP US	10004583 0107991 0157507 1252504 2003524159 2003057952	A A2 A2 T	16-08-2001 29-10-2002 09-08-2001 30-10-2002 12-08-2003 27-03-2003
EP 0247535	A	02-12-1987	DE DE AT DE EP ES	3617479 3704714 80733 3781718 0247535 2034985	A1 T D1 A2	26-11-1987 25-08-1988 15-10-1992 22-10-1992 02-12-1987 16-04-1993
US 4783250	A	08-11-1988	NONE			
US 4252124	A	24-02-1981	CH DE FR GB JP NL	610665 2710280 2344013 1527334 52110690 7700572	A1 A1 A	30-04-1979 15-09-1977 07-10-1977 04-10-1978 16-09-1977 14-09-1977

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

internations Aktenzeichen

		PCT/E	P 03/06715			
A. KLASSI IPK 7	Fizierung des anmeldungsgegenstandes G01N27/30					
2110	401N277 30					
	lemationalen Palentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas RCHIERTE GEBIETE	stilkation und der IPK				
	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo	le)				
IPK 7	GO1N	•				
Recherchler	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchierten	Gebiete fallen			
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	ame der Datenbank und evtl. verw	endete Suchbegriffe)			
EPO-In	ternal, WPI Data, PAJ					
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		<del></del>			
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.			
Α	DE 100 04 583 A (TESTO 6MBH & CO	KG)	1-17			
	16. August 2001 (2001-08-16) in der Anmeldung erwähnt					
	Zusammenfassung					
	Spalte 3, Zeile 29 -Spalte 4, Zei	le 62;				
	Abbildung 1					
Α	EP 0 247 535 A (HAAF DIETER ;RUSS	EL	1-17			
	THIMOTY H (DE)) 2. Dezember 1987 (1987-12-02)					
	Zusammenfassung					
	Seite 5, Zeile 17 - Zeile 35; Abbildung 1					
Α		T AL)	1-17			
	8. November 1988 (1988–11–08) Zusammenfassung					
	Spalte 7, Zeile 47 -Spalte 8, Zei					
	Abbildung 1	,				
	<del></del> -	./				
		,				
entre	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ahmen	X Slehe Anhang Patentfamil				
"A" Veröffer	ntlichung, die den aligemeinen Stand der Technik definiert.	oder dem Priorilätsdatum verö	ach dem internationalen Anmeldedatum flentlicht worden ist und mit der			
"E" älteres i	icht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen	Effindung zugrundeliegenden I Theorie angegeben ist	dem nur zum Verständnis des der Prinzips oder der ihr zugrundellegenden			
"L" Veröffer	illiciony, de geeighet ist, ellen Phorialsansproch zweitelhalt er-	'X' Veröffentlichung von besondere	er Bedeutung, die beanspruchte Erfindung röffentlichung nicht als neu oder auf			
schein andere	en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer In im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden	orfindorioshor Tätlelesit harriba	ad bataantisaadaa			
anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)  Werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehneren anderen						
*C' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeidedatum, aber nach *P' Veröffentlichung, die Wilder derschen Berattmeille ist						
dem beanspruchten Prioritalsdatum veröffentlicht worden ist						
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts						
7. November 2003 13/11/2003						
Name und P	ostanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevolimächtigter Bediensteter	<del></del>			
	Europäisches Patentarnt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel (-31-70) 340-2000 TV 31 651 opp el					
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Kempf, G				

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internation S Aktenzeichen
PCT/EP 03/06715

	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
ategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 252 124 A (MAURER HEINRICH ET AL) 24. Februar 1981 (1981-02-24) Zusammenfassung; Abbildung 1	1-17
	·	
!		
,		
,		

#### INTERNATIONALER CHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamilie gehören

Internation Aktenzeichen PCT/EP 03/06715

lm Recherch Ingeführtes Pat			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 1000	4583	A	16-08-2001	DE BR WO EP JP US	1252504	A A2 A2 T	16-08-2001 29-10-2002 09-08-2001 30-10-2002 12-08-2003 27-03-2003
EP 0247	535	A	02~12~1987	DE DE AT DE EP ES	3617479 3704714 80733 3781718 0247535 2034985	A1 T D1 A2	26-11-1987 25-08-1988 15-10-1992 22-10-1992 02-12-1987 16-04-1993
US 4783	250	A	08-11-1988	KEI	IE		
US 4252	124	Α	24-02-1981	CH DE FR GB JP NL	610665 2710280 2344013 1527334 52110690 7700572	A1 A1 A	30-04-1979 15-09-1977 07-10-1977 04-10-1978 16-09-1977 14-09-1977

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
Потнер.

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.